

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 5月15日

REC'D	06 AUG 2004
WIPO	PCT

出願番号  
Application Number: 特願2003-137708

[ST. 10/C]: [JP2003-137708]

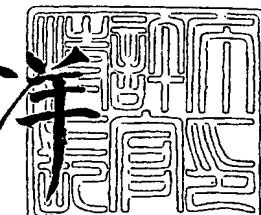
出願人  
Applicant(s): 横浜ゴム株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

八月  
二十二日



【書類名】 特許願  
【整理番号】 1033731  
【提出日】 平成15年 5月15日  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 C08L 21/00  
C08K 3/04  
【発明の名称】 フラーレンに結合した重合体を含むゴム組成物  
【請求項の数】 4  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚  
製造所内  
【氏名】 芦浦 誠  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚  
製造所内  
【氏名】 川面 哲司  
【特許出願人】  
【識別番号】 000006714  
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100099759  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 青木 篤  
【電話番号】 03-5470-1900  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100077517  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 石田 敬

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100087413**【弁理士】****【氏名又は名称】** 古賀 哲次**【選任した代理人】****【識別番号】** 100105706**【弁理士】****【氏名又は名称】** 竹内 浩二**【選任した代理人】****【識別番号】** 100082898**【弁理士】****【氏名又は名称】** 西山 雅也**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 209382**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9801418**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フラーレンに結合した重合体を含むゴム組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中にフラーレンを有する重量平均分子量が50,000以上の変性共役ジエン系重合体0.5～100重量%を含むゴム成分を配合してなるゴム組成物。

【請求項2】 ゴム成分100重量部に対して補強充填剤5～100重量部を含む請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】 ゴム成分100重量部に対して加硫剤0.1～10重量部を含み、加硫させた請求項1又は2に記載のゴム組成物。

【請求項4】 変性共役ジエン系重合体がアニオン重合で生成した共役ジエン系重合体の生長末端アニオンとフラーレンとを反応させて得られたものである請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はフラーレンを分子中に有する重合体を含むゴム組成物に関し、更に詳しくは加工性が良好でモジュラスと発熱性とのバランスに優れたゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

球状炭素分子フラーレンをゴム成分中にフィラーとして配合することは、例えば特許文献1に記載されており、また、イソプレンをリビングアニオン重合し、その末端をフラーレンで変性することは、例えば非特許文献1に記載されている。しかしながら、非特許文献1の方法で合成した共役ジエン系重合体のゴム組成物としての有用性に関して記載された文献は知られていない。

【0003】

【特許文献1】

特開平10-168238号公報

**【非特許文献1】**

Macromolecules 1997, 30, 2546-2555

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明はフラーレンを共役ジエン系重合体に結合させてゴム組成物に配合することによりゴム組成物の物性、特に加工性に優れ、モジュラスが高く、そしてモジュラスと発熱性とのバランスに優れたゴム組成物を提供することを目的とする。  
。

**【0005】****【課題を解決するための手段】**

本発明に従えば、分子中にフラーレンを有する重量平均分子量が50,000以上の変性共役ジエン系重合体0.5～100重量%を含むゴム成分を配合してなるゴム組成物が提供される。

**【0006】****【発明の実施の形態】**

フラーレンは、炭素原子のみからなる球状化合物であり、炭素60個(C<sub>60</sub>)及びそれ以上の偶数個の炭素からなる高次フラーレンの総称である。これらは、12個の5員環と20個又はそれ以上の5員環、6員環又は7員環を含んでおり、代表的なものとして、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>、C<sub>82</sub>、C<sub>84</sub>、C<sub>90</sub>、C<sub>96</sub>、C<sub>120</sub>等が挙げられる。特に最も代表的なC<sub>60</sub>は、その特殊な電子系により非常に反応性の高い分子であることが知られており、その反応性を利用してさまざまな化学修飾が行われている。また、特殊な電子系並びに分子サイズが大きいことなどから、フラーレンを分子内に含む重合体は、電気的、磁気的、機械的、熱的諸特性において特異な性質を示すことが予想され、機能性材料として期待されている。

**【0007】**

本発明者らは、分子中にフラーレンを有する共役ジエン系重合体を合成してゴム組成物に配合することによって、良好な加工性、高モジュラス、優れたモジュラスと発熱性のバランスを示すことを見出し、本発明に至った。

**【0008】**

本発明に係るゴム組成物に配合する、分子中にフラーレンを有する変性共役ジエン系重合体は、ポリイソプレンゴム（IR）、各種ポリブタジエンゴム（BR）、各種スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）などの共役ジエン系重合体を重合する際に、後記の合成例にも示したように、重合完了時に市販のフラーレンを添加して重合体を変性させることによって製造することができる。

**【0009】**

フラーレン変性共役ジエン系重合体は重量平均分子量が50,000以上、好ましくは100,000～2,000,000で、ゴム組成物中に配合するゴム成分の0.5～100重量%を構成するのが好ましく、更に好ましくは10～100重量%配合する。フラーレンの変性量については特に限定はないが、変性共役ジエン系重合体の1分子鎖当たり0.001～2個（分子）であるのが好ましく、0.01～2個（分子）であるのが更に好ましい。

**【0010】**

フラーレン変性共役ジエン系重合体の重合分子量が50,000未満では分子量が低過ぎるため、効果が相殺されてしまうので好ましくない。本発明のゴム組成物中に配合するゴム成分中のフラーレン変性共役ジエン系重合体の配合量が少な過ぎると所望の物性が得られないで好ましくない。

**【0011】**

本発明に係るゴム組成物中に配合される他のゴム成分としては従来からゴム組成物に使用される任意のジエン系ゴムまたは、ジエン系ゴム以外のゴムを挙げることができる。かかる代表的なジエン系ゴムとしては、天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）、各種ポリブタジエンゴム（BR）、各種スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）、エチレンープロピレンージエン三元共重合体ゴム（EPDM）、クロロプロレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴムなどをあげることができる。また、非ジエン系ゴムとしては、エチレンープロピレン共重合体ゴム、エチレンーブテン共重合体ゴム、臭素化イソブチレンーパラメチルスチレン共重合体ゴム、エピクロロヒドリンゴム、シリコンゴムなどをあげることができる。これは単独又は任

意のブレンドとして使用することができる。

#### 【0012】

本発明に係るゴム組成物は、補強充填剤および必要に応じてその他の配合剤を含むことができる。補強充填剤としては、カーボンブラックやシリカなどを配合することが好ましい。補強充填剤の配合量には特に限定はないが、ゴム100重量部に対し、5～100重量部配合するのが好ましく、10～90重量部配合するのが更に好ましい。本発明に係るゴム組成物に配合することができるカーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなど従来からゴム組成物に配合されている任意のカーボンブラックを用いることができる。本発明に係る配合することができるシリカとしては従来からゴム組成物に配合されている任意のシリカを配合することができる。

#### 【0013】

本発明に係るゴム組成物は、ゴム成分100重量部に対し好ましくは0.1～10重量部、更に好ましくは0.2～7重量部の加硫剤を配合する。その他、本発明に係るゴム組成物には、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で混練、加硫して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量も本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができます。本発明に係るゴム組成物は、すぐれたモジュラス及び発熱性のバランスが必要とされるタイヤトレッド用ゴム組成物として有用であるが、それ以外にも、例えば、ベルト、ホース、防振ゴム、ローラー、シート、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防舷材、各種医療、理化学用品、土木建築用品、海洋、自動車、鉄道、OA、航空機、包装用ゴム製品などに使用することができる。

#### 【0014】

##### 【実施例】

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明を以下の実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

## 【0015】

実施例1及び比較例1～4

表Iに示す配合（重量部）において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を0.25リットルの密閉型ミキサーで3～5分間混練した、得られたマスターバッチと加硫促進剤、硫黄を8インチのオープンロールにて混練してゴム組成物を得た。この組成物を15×15×0.2cmの金型中で160℃で20分間プレス加硫してゴムシートを得た。

上で得た加硫ゴムシートを以下の方法で評価した。

## 【0016】

【表1】

表1

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1
<u>配合（重量部）</u>					
IR-A <sup>1)</sup>	100	—	—	—	—
IR-B <sup>2)</sup>	—	100	—	—	—
IR-C <sup>3)</sup>	—	—	100	—	—
IR-D <sup>4)</sup>	—	—	—	100	—
IR-FUL <sup>5)</sup>	—	—	—	—	100
カーボンブラック <sup>6)</sup>	50	50	50	50	50
亜鉛華 <sup>7)</sup>	3	3	3	3	3
ステアリン酸 <sup>8)</sup>	2	2	2	2	2
老化防止剤 <sup>9)</sup>	1	1	1	1	1
加硫促進剤 NS <sup>10)</sup>	1	1	1	1	1
硫黄 <sup>11)</sup>	2	2	2	2	2
<u>評価物性</u>					
300%モジュラス (MPa)	13.8	13.9	14.1	13.4	15.4
tan δ (60°C)	0.1499	0.1076	0.1210	0.1358	0.1173
放出時加工性	○	×	×	△	○

1)～4)未変性ポリイソプレン(合成品)  
 5)フラーレン変性ポリイソプレン(合成品)  
 6)ショウブラックN339(昭和キャボット(株)製)  
 7)亜鉛華3号(正同化学(株)製)  
 8)ビーズステアリン酸(桐、日本油脂(株)製)  
 9)サントフレックス13(6C、日本モンサント(株)製)  
 10)ノクセラ-NS-P(大内新興化学(株)製)  
 11)油処理硫黄(軽井沢精練所(株)製)

## 【0017】

使用した未変性ポリイソプレンIR-A, IR-B, IR-C及びIR-D並びに変性ポリイソプレンIR-FULは以下の通りにして合成した。これらの合成に使用した化学試薬は以下の通りである。

シクロヘキサン及びイソプレン：関東化学(株)製のものを、モレキュラーシップス4Aにより脱水し、窒素バーリングして用いた。

n-ブチルリチウム：関東化学(株)製、n-ヘキサン溶液1.6mol/Lのものを用いた。

トルエン：関東化学（株）製のものを、ナトリウム存在下、1週間程度還流し、脱水の指標であるベンゾフェノンケチルの濃青色を確認した後に蒸留して用いた。

フラーレン：東京化成（株）製C<sub>60</sub>>99.9%品を脱気、乾燥して用いた。

### 【0018】

#### 未変性IR-A～IR-Dの合成

窒素置換された内容量10Lのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2830g、イソプレン517.6g(7.598mol)を仕込み、攪拌を開始した。反応容器内の内容物の温度を50℃にした後、n-ブチルリチウム1.854mL(2.911mmol)を添加した。重合転化率が100%に到達した後、メタノール0.5mLを添加して10分間攪拌した。取り出したポリマー溶液に老化防止剤（イルガノックス1520）を少量添加し、減圧濃縮して溶媒を取り除いた。メタノール中でポリマーを凝固、洗浄した後に、乾燥することによりポリイソプレンを得た。n-ブチルリチウムの添加量を変えることにより、IR-A～IR-Dを製造した。

### 【0019】

得られた未変性ポリイソプレンの数平均分子量M<sub>n</sub>は以下の通りであった。

IR-A	325,000
IR-B	941,000
IR-C	837,000
IR-D	513,000

### 【0020】

#### フラーレン変性IR(IR-FUL)の合成

窒素置換された内容量10Lのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2272g、イソプレン204.3g(2.999mol)を仕込み、攪拌を開始した。反応容器内の内容物の温度を50℃にした後、n-ブチルリチウム1.481mL(2.311mmol)を添加した。重合転化率が100%に到達した後、フラーレン(C<sub>60</sub>)の0.185重量%トルエン溶液11.23g(0.02885mmol)を添加し、1時間攪拌した。続いて、メタノール0.5mLを添加して1時間

攪拌した。取り出したポリマー溶液に老化防止剤（イルガノックス1520）を少量添加し、減圧濃縮して溶媒を取り除いた。メタノール中でポリマーを凝固、洗浄した後に、乾燥することによりフラーレン変性ポリイソプレンを得た。数平均分子量 $M_n$ は859000で、重量平均分子量 $M_w$ は1202000で $M_w/M_n$ は1.40であった。

#### 【0021】

300%モジュラス(MPa)：JIS K6301に準拠して測定

$\tan \delta$ (60°C)：粘弾性スペクトロメーター(東洋精機(株)製)を用いて、温度60°Cにて、初期歪10%、動的歪±2%、周波数20Hzの条件で測定した値である。

なお、タイヤのトレッドゴムを考えた場合にはこの値が低いほど転がり抵抗性が小さく、従って発熱性が少なく燃費が少なくてすむ。

#### 【0022】

放出時加工性：密閉型ミキサーによる混練後の放出時における状態を目視により判定した。

○：良好

△：まとまり不良

×：不良

#### 【0023】

表Iに評価結果を示した。また、図1にはモジュラスと60°Cにおける $\tan \delta$ の関係を示した。図1において、点A～Dはそれぞれ比較例1～4を示し、IR-FULは実施例1を示す。

#### 【0024】

##### 【発明の効果】

以上の通り、本発明に従ったゴム組成物は加工性が良好で、モジュラスが高くかつモジュラスと発熱性とのバランスに優れるので、例えばタイヤのトレッド用ゴムなどに使用するのに好適である。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】

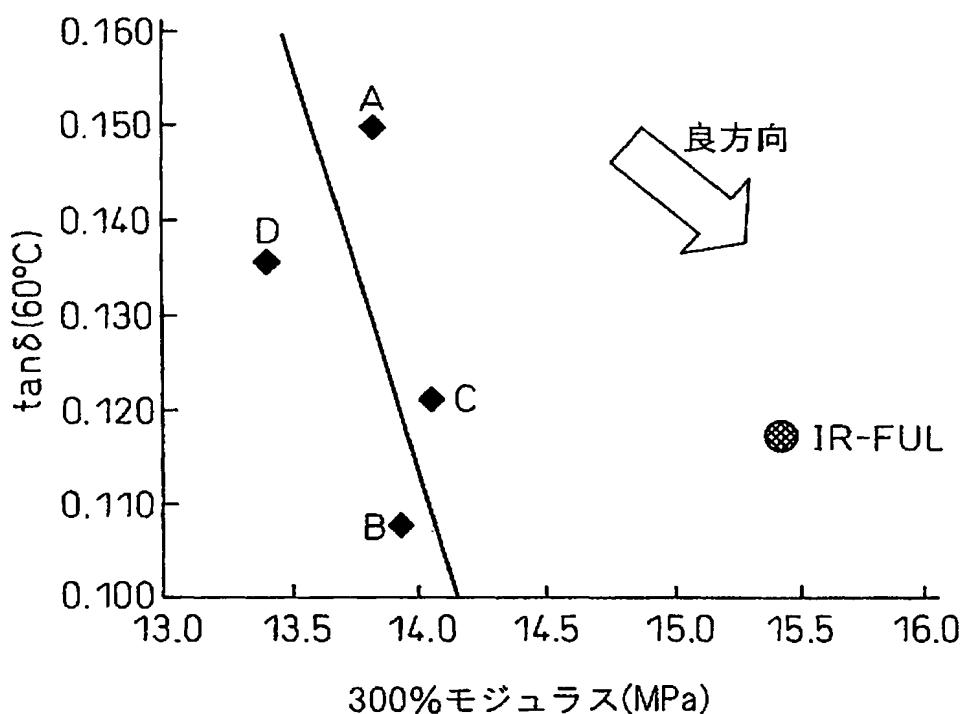
$\tan \delta$  (60°C) と 300% モジュラスとの関係を示すグラフ図である。

【書類名】

図面

【図 1】

図 1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加工性が良好でモジュラスと発熱性とのバランスに優れたゴム組成物の提供。

【解決手段】 分子中にフラー・レンを有する重量平均分子量が50,000以上の変性共役ジエン系重合体0.5～100重量%を含むゴム成分を配合してなるゴム組成物。

【選択図】 図1

特願2003-137708

出願人履歴情報

識別番号 [000006714]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区新橋5丁目36番11号  
氏名 横浜ゴム株式会社